



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Masahiro NAWA, et al.

GAU:

SERIAL NO: 10/621,385

EXAMINER:

FILED: July 18, 2003

FOR:  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  COMPOSITE CERAMIC MATERIAL AND PRODUCTION METHOD THEREOF

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS  
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number \_\_\_\_\_, filed \_\_\_\_\_, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.

☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e): Application No. \_\_\_\_\_ Date Filed \_\_\_\_\_

☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

COUNTRY  
JAPAN

APPLICATION NUMBER  
2002-211619

MONTH/DAY/YEAR  
July 19, 2002

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

☒ are submitted herewith

☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

☐ were filed in prior application Serial No. \_\_\_\_\_ filed \_\_\_\_\_

☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number \_\_\_\_\_

Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. \_\_\_\_\_ filed \_\_\_\_\_; and

☐ (B) Application Serial No.(s) \_\_\_\_\_

☐ are submitted herewith

☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Masayasu Mori

Registration No. 47,301

Joseph A. Scafetta, Jr.  
Registration No. 26,803



22850

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 2 年   7 月 1 9 日  
Date of Application:

出 願 番 号            特 願 2 0 0 2 - 2 1 1 6 1 9  
Application Number:  
[ST. 10/C] :            [ J P 2 0 0 2 - 2 1 1 6 1 9 ]

出      願      人            松下電工株式会社  
Applicant(s):            株式会社関西新技術研究所

2 0 0 3 年   7 月 2 3 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 02P02219

【提出日】 平成14年 7月19日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C04B 35/48

【発明の名称】 ジルコニア系複合セラミック焼結体及びその製造方法

【請求項の数】 6

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 4 8 番地  
                        松下電工株式会社内

    【氏名】 名和 正弘

【発明者】

    【住所又は居所】 京都府京都市下京区中堂寺南町 1 7 番地  
                        株式会社関西新技術研究所内

    【氏名】 山口 浩一

【発明者】

    【住所又は居所】 京都府京都市下京区中堂寺南町 1 7 番地  
                        株式会社関西新技術研究所内

    【氏名】 土岐 元幸

【特許出願人】

    【識別番号】 000005832

    【氏名又は名称】 松下電工株式会社

【特許出願人】

    【識別番号】 500588754

    【氏名又は名称】 株式会社関西新技術研究所

## 【代理人】

【識別番号】 100087767

【弁理士】

【氏名又は名称】 西川 恵清

【電話番号】 06-6345-7777

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100085604

【弁理士】

【氏名又は名称】 森 厚夫

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 053420

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9004844

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ジルコニア系複合セラミック焼結体及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ジルコニアを主成分とする平均粒径  $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$  の第一相と、平均粒径  $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$  であるアルミナ粒子からなる第二相とが分散してなるジルコニア系複合セラミック焼結体であって、第一相のジルコニアが主として正方晶ジルコニアから構成されると共に第一相中にセリアが第一相全量に対して  $10 \sim 12$  モル%含有し、アルミナの含有量がジルコニア系複合セラミック焼結体全量に対して  $0.5 \sim 60$  体積%であり、第二相の結晶粒子の全数量のうち  $4$  数量%以上のものが、第一相の結晶粒子内に分散して存在すると共に第一相の結晶粒子の全数量のうち  $1$  数量%以上のものが第二相の結晶粒子内に分散して存在することを特徴とするジルコニア系複合セラミック焼結体。

【請求項 2】 第一相中に、チタニアが第一相全量に対して  $0.02 \sim 1$  モル%の割合で含有していることを特徴とする請求項 1 に記載のジルコニア系複合セラミック焼結体。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 に記載のジルコニア系複合セラミック焼結体を製造する方法であって、セリアが全量に対して  $10 \sim 12$  モル%の割合で固溶されると共に主として正方晶のジルコニアからなる結晶粒子を焼成により生成する第一の原料成分と、アルミナからなる結晶粒子を焼成により生成する第二の原料成分とを用い、この第一の原料成分と第二の原料成分とを、焼成後にアルミナからなる結晶粒子の含有量が焼結体全量に対して  $0.5 \sim 60$  体積%となるように混合して混合原料を調製し、この混合原料を成形した後、この成形体を酸素含有雰囲気下で焼成することを特徴とするジルコニア系複合セラミック焼結体の製造方法。

【請求項 4】 第二の原料成分として、比表面積  $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  以下且つ平均粒径  $50 \text{ nm}$  以下の球形状の  $\gamma$ -アルミナ粉末を用いることを特徴とする請求項 3 に記載のジルコニア系複合セラミック焼結体の製造方法。

【請求項 5】 第二の原料成分として、比表面積  $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  以下且つ平均粒径  $50 \text{ nm}$  以下の球形状の  $\gamma$ -アルミナ粉末と、平均粒径  $0.3 \mu\text{m}$  以下

の  $\alpha$ -アルミナ粉末との混合物を用いることを特徴とする請求項 3 に記載のジルコニア系複合セラミック焼結体の製造方法。

【請求項 6】 第一の原料成分と第二の原料成分とを混合した混合原料を 800℃以上且つ焼成温度以下の条件で仮焼成した後、粉碎したものを成形して得られる成形体を、酸素含有雰囲気下で焼成することを特徴とする請求項 3 乃至 5 のいずれかに記載のジルコニア系複合セラミック焼結体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、例えば光コネクタフェルール、軸受け、ダイス等の産業機械部品；ハサミ、鋸、その他種々の刃物類等の事務・理化学用品；メカニカルシール、粉碎メディア等の化学部品；スポーツメディア用品；人工関節、人工骨、人工歯根、アパットメント、クラウン等の生体材料；手術用メス等の医療用具などに好適に使用されるジルコニア系複合セラミック焼結体及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来 2～3 モル%のイットリア ( $Y_2O_3$ ) を安定化剤として含む正方晶ジルコニア多結晶体 ( $Y-TZP$ ) は、汎用材料であるアルミナ、窒化ケイ素、炭化ケイ素等に比較し、高強度で且つ高靱性であるといった優れた機械的特性を有するため、光コネクタフェルール、粉碎メディア、種々の刃物類、スポーツレジャー用品等に至るまで幅広く実用に供されている。

【0003】

また近年、疾病、災害などにより手足の関節機能が失われた場合に、これらを修復するために用いられている人工関節に摺動部材、あるいは老齢、疾病等によって失われた歯牙を再建するために用いられる人工歯根、アパットメント、クラウン等の生体用材料への応用も徐々に進んでいる。

【0004】

しかしながら、従来のイットリア系正方晶ジルコニア ( $Y-TZP$ ) は、比較

的低温域（200～300℃）において、準安定相である正方晶が単斜晶へ相転移するものであり、この相転移時には約4.6%の体積膨張が生じて内部クラックが発生しやすく、著しい強度劣化を引き起こす原因となっていることが指摘されている（以下、この相転移による劣化を「低温劣化」という）。また加えて、水分を含む湿潤環境下では、さらに相転移が加速されることも周知の事実である。

#### 【0005】

Y-TZPは、3価のYイオンが4価のZrイオンの8配位の位置に侵入型に固溶しているため、価数の相違により、ジルコニア側に酸素欠陥が生じ、これが低温劣化を引き起こす本質的な原因になっているものと解釈されている。

#### 【0006】

近年、焼結体の結晶粒径を約0.5μm以下に制御することにより低温劣化を抑制しようとする試みがなされているが、Y-TZPを200～300℃の湿潤環境下に曝露した場合には容易に相転移が起こる点、或いは環境温度が約37℃と低温であっても常に湿潤環境下にある生体内では徐々に相転移が起こることが危惧され、生体材料への応用に対して慎重に対処せざるを得ない状況となっている。

#### 【0007】

これに対して、セリア（CeO<sub>2</sub>）を安定化剤として含む正方晶ジルコニア多結晶体（Ce-TZP）は、Y-TZPとは異なり、安定化剤であるセリア（CeO<sub>2</sub>）が4価のCeイオンとしてジルコニアに固溶し、酸素欠陥が生じないため、結晶学的に低温劣化を起こさない材料であることが多くの実験データから裏付けられている。加えて、セラミックスとしては他に類を見ないほど高い靱性値を有していることも知られている。

#### 【0008】

しかし、Ce-TZPはY-TZPに比べて、強度及び硬度が著しく低いため、従来は全く実用化されていないのが実情であった。

#### 【0009】

そこで、Ce-TZPに高強度、高硬度が付与されれば、実用面での広範な用

途展開が期待される。

#### 【0010】

一方、近年、セラミックの最小単位である結晶粒内に、第二相としてナノメートルサイズの微粒子を分散させたナノ複合材料が作製され、強度、高温強度、クリープ特性等の機械的特性が、通常の粒界単位の複合形式であるマイクロ複合材料に比べて、大幅に改善されることが報告されている。

#### 【0011】

また、本発明者は、特許第2659082号（特開平5-246760号公報）で開示したように、セリア系正方晶ジルコニア粒内、及び粒界に、第二相として微細なアルミナ粒子を分散させることにより、強度及び靱性が改善されたジルコニア系複合セラミック焼結体の製造方法を提案している。ここで、微細なアルミナ粒子は、焼結過程でジルコニアの粒成長を抑制する働きを有しており、その結果、ジルコニアは微細な組織で構成され、破壊源寸法の減少、及び焼結体のジルコニア正方晶の安定化をもたらし、強度及び硬度が大幅に向上することを明らかにした。

#### 【0012】

しかし、アルミナ粒子の添加による粒成長の抑制は、焼結過程でアルミナ粒子をジルコニア粒子内に取り込まれ難くすることにもなり、セリア系正方晶ジルコニア粒内及び粒界にアルミナ粒子を十分に分散させることが困難となって、必ずしも十分に強度を向上することができない場合があった。

#### 【0013】

また、本発明者らは、特許第2073207号（特開平8-268755号公報）において、ジルコニアの安定化剤としてセリアとチタニアを併用することにより、ジルコニアの粒成長を促進させて、①ジルコニア結晶粒子内により有効にアルミナ粒子を分散させることが可能であること、②正方晶から単斜晶への応力誘起相転移の臨界応力を増大させること、等の相互作用により、更なる高強度化が達成されることを明らかにしたが、広範な用途における実用化のためには、更に高いレベルで強度と靱性とのバランスがとれ、且つ、更なる高強度化と耐摩耗性の向上を実現できるジルコニア系複合セラミック焼結体が求められていた。



## 【0014】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記の点に鑑みて為されたものであり、高いレベルで強度と靱性とのバランスがとれ、且つ、更なる高強度化と高硬度化とを伴う耐摩耗性の向上とを達成することができるジルコニア系複合セラミック焼結体及びその製造方法を提供することを目的とするものである。

## 【0015】

## 【課題を解決するための手段】

請求項1に係るジルコニア系複合セラミック焼結体は、ジルコニアを主成分とする平均粒径 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ の第一相と、平均粒径 $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ であるアルミナ粒子からなる第二相とが分散してなるジルコニア系複合セラミック焼結体であって、第一相のジルコニアが主として正方晶ジルコニアから構成されると共に第一相中にセリアが第一相全量に対して $10 \sim 12$ モル%含有し、アルミナの含有量がジルコニア系複合セラミック焼結体全量に対して $0.5 \sim 60$ 体積%であり、第二相の結晶粒子の全数量のうち4数量%以上のものが、第一相の結晶粒子内に分散して存在すると共に第一相の結晶粒子の全数量のうち1数量%以上のものが第二相の結晶粒子内に分散して存在することを特徴とするものである。

## 【0016】

また請求項2の発明は、請求項1において、第一相中に、チタニアが第一相全量に対して $0.02 \sim 1$ モル%の割合で含有していることを特徴とするものである。

## 【0017】

請求項3に係るジルコニア系複合セラミック焼結体の製造方法は、請求項1又は2に記載のジルコニア系複合セラミック焼結体を製造する方法であって、セリアが全量に対して $10 \sim 12$ モル%の割合で固溶されると共に主として正方晶のジルコニアからなる結晶粒子を焼成により生成する第一の原料成分と、アルミナからなる結晶粒子を焼成により生成する第二の原料成分とを用い、この第一の原料成分と第二の原料成分とを、焼成後にアルミナからなる結晶粒子の含有量が焼結体全量に対して $0.5 \sim 60$ 体積%となるように混合して混合原料を調製し、

この混合原料を成形した後、この成形体を酸素含有雰囲気下で焼成することを特徴とするものである。

#### 【0018】

また請求項4の発明は、請求項3において、第二の原料成分として、比表面積  $100\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  以下且つ平均粒径  $50\text{ nm}$  以下の球形状の  $\gamma$ -アルミナ粉末を用いることを特徴とするものである。

#### 【0019】

また請求項5の発明は、請求項3において、第二の原料成分として、比表面積  $100\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  以下且つ平均粒径  $50\text{ nm}$  以下の球形状の  $\gamma$ -アルミナ粉末と、平均粒径  $0.3\text{ }\mu\text{m}$  以下の  $\alpha$ -アルミナ粉末との混合物を用いることを特徴とするものである。

#### 【0020】

また請求項6の発明は、請求項3乃至5のいずれかにおいて、第一の原料成分と第二の原料成分とを混合した混合原料を  $800^\circ\text{C}$  以上且つ焼成温度以下の条件で仮焼成した後、粉碎したものを成形して得られる成形体を、酸素含有雰囲気下で焼成することを特徴とするものである。

#### 【0021】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態を説明する。

#### 【0022】

まずジルコニア系複合セラミック焼結体の構造について説明する。

#### 【0023】

本発明のジルコニア系複合セラミック焼結体は、主として正方晶ジルコニアからなる第一相の結晶粒子と、主としてアルミナからなる第二相の結晶粒子とが分散して構成される。そして、第一相の結晶粒子内に、第二相の結晶粒子の一部である数十ナノメートルサイズの微細な粒子が、分散して存在すると共に、第二相の結晶粒子内に、第一相の結晶粒子の一部である数十ナノメートルサイズの微細な粒子が、分散して存在した、いわゆる「双方向ナノ複合化組織」を有している。これにより、それぞれの結晶粒子径が粒内に存在するナノ粒子によって仮想的

に微細化され、ジルコニア系複合セラミック焼結体の更なる高強度化と、組織の微細化に加え、ナノ粒子によって結晶粒内の転位がピンニングされることによる焼結体の高硬度化を伴った耐摩耗性の向上とを達成することができる。

#### 【0024】

上記の主として正方晶ジルコニアからなる第一相の結晶粒子は、安定化剤として少なくともセリアを固溶して含むことが必須である。セリアは、前述したように正方晶ジルコニアの安定化剤として作用すると共に、結晶学的にジルコニアの低温劣化を抑制する上で、極めて重要である。また第一相中の正方晶ジルコニアの割合は、第一相全体に対して90体積%以上となるようにすることが好ましい。

#### 【0025】

第一相中でのセリアの含有量は第一相全量に対して10～12モル%とするものであり、これにより、第一相中の単斜晶の形成が十分に抑制されて、正方晶の割合を第一相全体の90体積%以上とすることが可能となり、単斜晶は生成するとしてもその割合を10体積%以下に抑えることができるものであり、これにより応力誘起相転移に基づく高強度化、高靱性化を達成することが可能となる。このセリアの含有量が10モル%未満であると準安定相である正方晶化が不十分となって単斜晶が支配的に多くなり、焼結した後に割れたり、マイクロクラックが内在したりするおそれがあり、強度劣化を示すおそれがある。またこの含有量が12モル%を超えて過剰であると、高温安定相である立方晶が出現し始め、正方晶量が90体積%未満となり、十分な強度、靱性が得られなくなるおそれがある。

#### 【0026】

ジルコニア系複合セラミック焼結体中における第二相の含有量は、焼結体全量に対して0.5～60体積%となるようにするものであり、好ましくは30～40体積%となるようにする。第二相の含有量が0.5体積%に満たないと強度向上の効果が十分に得られず、50体積%を超えると第二相の結晶粒子が互いに焼結して第一相内に取り込まれる結晶粒子の数が減少し、緩やかな強度低下が生じ、更に60体積%を超えると第二相がマトリックス状となって、著しい強度・靱

性値の低下が生じることとなって、好ましくない。

#### 【0027】

また、第一相の結晶粒子内に存在する第二相の結晶粒子の個数は、焼結体中の全ての第二相の結晶粒子の数量に対して4数量%以上であることが必要とされるものであり、その割合は多ければ多いほど、焼結体の特性向上にとって好ましい。また同時に、第二相の結晶粒子内に存在する第二相の結晶粒子の個数は、焼結体中の全ての第一相の結晶粒子の数量に対して1数量%以上である必要があり、その割合は多ければ多いほど焼結体の特性向上にとって好ましい。

#### 【0028】

また焼結体中の第一相の結晶粒子の平均粒径が0.1～1 $\mu$ mの範囲である必要がある。粒径の増大は強度及び耐磨耗性の低下をもたらすものであり、1 $\mu$ mを超えるものは好ましくない。また粒径は細かいほど理想的であるが、0.1 $\mu$ mに満たなくなると、緻密な焼結体を得られなくなるので好ましくない。また第二相の結晶粒子の平均粒径は0.1～0.5 $\mu$ mの範囲である必要があり、0.5 $\mu$ mを超えると、第一相であるジルコニア粒内に存在するアルミナ粒子の割合が4数量%以上を確保できなくなるので好ましくない。また粒径が0.1 $\mu$ mに満たないと、第一相の結晶粒子の場合と同様に、緻密な焼結体を得られなくなるので好ましくない。

#### 【0029】

本発明では上記のようないわゆる「双方向ナノ複合化組織」を有することにより、ジルコニア系複合セラミック焼結体中において、正方晶ジルコニアからなる第一相の結晶粒子が強化されると共に、アルミナからなる第二相の結晶粒子も大幅に強化される。特に、焼結体中の第二相の含有量が40～60体積%と高くなる場合には、アルミナからなる第二相の結晶粒子内に、正方晶ジルコニアからなる第一相の結晶粒子が取り込まれた組織が形成されると、ZTA (Zirconia Toughened Alumina) として、有効に第二相の強化を図ることができる。

#### 【0030】

ここで、一般に、通常の粒界単位の複合形式であるミクロ複合材料の場合には

、アルミナの含有量が30体積%を超えると、ジルコニアの強靱化の主要なメカニズムである正方晶から単斜晶への応力誘起相転移が支配的でなくなり、緩やかな強度低下を生じ、50体積%を超えると、もはやマトリックス相がアルミナになるため、著しい強度・靱性値の低下が生じる。これに対し、本発明のように「双方向ナノ複合化組織」を有すると、前述したように、たとえ、第二相であるアルミナの添加量が40～60体積%となっても、通常のマクロ複合材料に認められる急激な強度、靱性値の低下を、第二相のアルミナ粒子の強化により最小限に留めることが可能となる

そのシステムは次の通りである。正方晶ジルコニアからなる第一相の結晶粒子内にアルミナからなる第二相の結晶粒子の一部が分散すると共に、第二相の結晶粒子内に第一相の結晶粒子の一部が分散すると、各結晶粒子内に、熱膨張率の異なる他の結晶粒子が分散することとなり、各相の結晶粒子内に熱膨張差に起因する局所的な残留応力場が形成されて、焼結後の冷却過程で、結晶粒子内に分散したナノ粒子周辺に、熱膨張率のミスマッチに起因する残留応力場が形成される。この残留応力場の影響により、各相の結晶粒子内には、転位が発生しやすくなる。その結果、各相の結晶粒子内には、これらの転位がパイルアップしたサブグレインバインダリーが形成され、実際の粒子径よりも転位により分割された小さな粒子として作用し、組織が仮想的に微細化されることになり、更なる高強度化、及び高硬度化が達成されるものである。

#### 【0031】

上記の正方晶ジルコニアからなる第一相の結晶粒子には、安定化剤として、上記のセリアに加えて、チタニアを固溶させて含有させることが好ましい。

#### 【0032】

ここで、チタニアは正方晶ジルコニア中に単独で18モル%程度まで固溶させることが可能であり、イットリアやセリアと同じく室温付近でジルコニアの正方晶を準安定に保持させる安定化剤として作用する。更に、チタニアの添加は、ジルコニアの粒成長を促進させる。しかし、安定化剤としてのチタニアの単独添加は、ジルコニアの粒成長を過剰に促進させ、ジルコニア粒子の粗大化による強度劣化をもたらすことが懸念されるため、望ましくない。

**【0033】**

そこで、本発明では、正方晶ジルコニアの安定化剤として、セリアを基本に、チタニアを少量添加することにより、正方晶ジルコニアからなる第一相の粒成長を適度に促進させ、第一相の結晶粒子内に第二相の結晶粒子が取り込まれやすくすると共に、安定化剤の作用として正方晶から単斜晶への応力誘起相転移を起こす臨界応力を増大させることが可能となり、更なる高強度化を図ることができるものである。第一相中のチタニアの添加量は、第一相全量に対して、0.02～1モル%の範囲とすることが好ましく、この添加量が0.02モル%未満であると十分なジルコニアの粒成長効果が得られず、1モル%を超えると、ジルコニア粒子の異常粒成長が起こりやすくなって強度低下を招くおそれがあり、また靱性値の低下を招くおそれもある。好ましくない。

**【0034】**

なお、第一相中には、ジルコニア及びセリアの他に、マグネシア、カルシア、あるいはイットリア等のような、他の安定化剤を含有させることができる。また第一相中には他の微量の不純物が含まれていても良く、このような不純物が含まれる場合には、その含有量は第一相の全量に対して0.5モル%以下であることが望ましい。

**【0035】**

次に、本発明のジルコニア系複合セラミック焼結体の製造方法について説明する。

**【0036】**

原料成分としては、焼結体の第一相を形成するための第一の原料成分と、第二相を形成するための第二の原料成分が用いられる。

**【0037】**

第一の原料成分は、焼成された場合に、セリアがジルコニアに対して10～12モル%の割合で固溶された、正方晶のジルコニアからなる結晶粒子を生成するものが用いられる。また第二の原料成分としては、焼成された場合にアルミナ粒子を生成するものが用いられる。

**【0038】**

第一の原料成分と第二の原料成分とは、焼成後に得られる焼結体中におけるアルミナからなる第二相の含有量が焼結体全量に対して 0.5～60 体積%となるように配合量を調整して混合する。この得られた混合物を、所望の形状に成形し、この成形体を酸素含有雰囲気下で、焼成（本焼成）することにより、ジルコニア系複合セラミック焼結体を得られる。

#### 【0039】

焼結体形成時の焼成条件は、特に制限されるものではないが、前記混合物からなる成形体を酸素含有雰囲気下、常圧で焼成した後、酸素含有雰囲気下、熱間静水圧加圧（HIP）により焼成すると、非常に緻密な焼結体を得られ、更なる強度向上、硬度向上を図ることができて好ましい。このとき焼結体は、その構成成分の組成比から導出される理論密度に対して、相対密度が 95%以上となるように形成することが好ましい。また焼成時の雰囲気中の酸素濃度も特に制限されるものではないが、アルゴン等の不活性ガスと酸素ガスとの混合ガスを用いることができ、このとき混合ガス全量に対する酸素ガス濃度が 5 体積%であることが好ましい。

#### 【0040】

ジルコニア系複合セラミック焼結体の製造方法について、更に詳しく説明する。

#### 【0041】

第一の原料成分としては、セリア及び必要に応じてチタニアが所定量固溶した正方晶ジルコニア粉末を用いることができる。このような第一の原料成分を得る方法は特に制限されないが、次の方法が例示できる。即ち、ジルコニウム塩の水溶液に、セリウム塩等のセリウム含有化合物を加え、また必要に応じてチタニウム塩の水溶液やチタンアルコキシドの有機溶液等のチタン含有化合物を加えたものに、アンモニア水等のアルカリ性水溶液を加えて加水分解し、沈殿物を得る。そしてこの沈殿物を乾燥し、大気中で仮焼成した後、湿式ボールミル等により粉碎して、所望の粒度分布を有する正方晶ジルコニア粉末を得ることができる。第一の原料成分としてこのような正方晶ジルコニア粉末を用いる場合には、その比表面積を  $10 \sim 20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  とすることが好ましく、これにより、良好な成形

体が得られ、結果として緻密な欠陥のないジルコニア焼結体を得ることができる。比表面積が  $10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  未満となると、成形しやすい原料粉末となるが、焼結後の平均粒径を  $1 \mu\text{m}$  以下に制御することが困難になるため好ましくない。また、比表面積が  $20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  を超えると、非常にかさ高い粉末となるため、成形が困難になり、結果として緻密な焼結体を得られ難くなるため好ましくない。

#### 【0042】

また第二の原料成分としては、アルミナ粉末を用いることができる。特に比表面積  $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  以下且つ平均粒径  $50 \text{ nm}$  以下の球形状の  $\gamma$ -アルミナ粉末を用いることが好ましく、このような場合、通常の比表面積  $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  以上のかさ高い針状の  $\gamma$ -アルミナを用いる場合と比較し、成形しやすい上、焼結後の平均粒径を  $0.1 \mu\text{m} \sim 0.5 \mu\text{m}$  内に制御することができ、第一相の結晶粒子内への第二相の結晶粒子の分散量並びに第二相の結晶粒子内への第一相の結晶粒子の分散量の向上に寄与して、良好な「双方向ナノ複合化組織」の形成を可能とすることができる。このようなアルミナ粉末を得る方法は、特に制限されるものではないが、例えばレーザアブレーション法、プラズマ気相法などの乾式法、或いはアルミニウム塩の水溶液にアンモニア等のアルカリ性水溶液を加えて加水分解し、沈殿物を得た後、この沈殿物を乾燥し、更に大気中で仮焼成する湿式法などにより生成することができる。この  $\gamma$ -アルミナ粉末の比表面積の下限及び平均粒径の下限は特に制限されないが、比表面積が  $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  以上であれば、球形状の平均粒径  $50 \text{ nm}$  以下の粉末となり、また、平均粒径が  $10 \text{ nm}$  以上であれば、焼結後のアルミナ粒子の平均粒径が  $0.1 \mu\text{m} \sim 0.5 \mu\text{m}$  の範囲に制御できるため好ましい。

#### 【0043】

また、第二の原料成分として、上記のような比表面積  $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  以下且つ平均粒径  $50 \text{ nm}$  以下の球形状の  $\gamma$ -アルミナ粉末のみを用いる場合には、一次粒子径が非常に小さいことから、一般的に常用される成形用（乾式プレス法、射出成形法等）では緻密な成形体を成形することが困難な場合がある。そこで、第二の原料成分として、上記のような比表面積  $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  以下且つ平均粒径  $50 \text{ nm}$  以下の球形状の  $\gamma$ -アルミナ粉末に加えて、平均粒径  $0.3 \mu\text{m}$  以下



の $\alpha$ -アルミナ粉末を用いることが好ましいものであり、これにより緻密な成形体を得ることができると共に、焼成時には良好な「双方向ナノ複合構造」を形成することが可能となり、焼結体の強度を更に向上することができる。このような $\alpha$ -アルミナ粉末としては、通常市販されているグレードのものをそのまま使用することができる。この $\alpha$ -アルミナ粉末の平均粒径の下限は特に制限されないが成形性の観点より、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上とすることが好ましく、この場合、緻密な成形体を得ることができる。

#### 【0044】

第二の原料成分中における、上記のような $\gamma$ -アルミナ粉末と $\alpha$ -アルミナ粉末の含有量は特に制限されるものではないが、第二の原料成分の全量に対する、 $\alpha$ -アルミナ粉末の含有量が、50体積%以下であることが好ましいものであり、これにより、成形体の成形時には緻密な成形体を得ることができると共に、焼成時には良好な「双方向ナノ複合化組織」を形成することができる。この $\alpha$ -アルミナ粉末の含有量が50体積%を超える場合には、緻密な成形体を得る上では有効であるが、焼成時に「双方向ナノ複合化組織」を形成することが困難となり、正方晶ジルコニアからなる第一相の結晶粒子中における、アルミナから成る第二相の結晶粒子の分散量が減少するため、好ましくない。またこの $\alpha$ -アルミナ粉末の含有量の下限は特に制限されず、特に後述するように第一の原料成分と第二の原料成分を混合した混合原料を、本焼成前に仮焼成する場合には含有量が0であってもよいが、仮焼成を行わない場合には、含有量が30体積%以上であることが好ましく、これにより、緻密な成形体を得られ、結果として高強度な焼結体とすることができる。

#### 【0045】

また焼結体を得るにあたっては、上記のような第一の原料成分と第二の原料成分を混合した後、酸素含有雰囲気下で、 $800^{\circ}\text{C}$ 以上の温度であり、且つ本焼成時の温度よりも低い温度で仮焼成を行った後、湿式ボールミル等で粉碎し、これを更に成形した後、本焼成を行うことにより焼結体を得ることができる。このようにすると、より緻密な成形体を得ることができ、これを焼成することにより、更に緻密な焼結体を得ることが可能となって、焼結体の強度を更に向上すること

ができる。

#### 【0046】

上記のような、本発明に係るジルコニア系複合セラミック焼結体は、本発明者らが先に国際公開第02/11780号パンフレットで開示した人工関節摺動部に対しても好適に使用できる材料である。即ち、このジルコニア系複合セラミック焼結体を人工関節摺動部に適用すると、ポリエチレンとの摺動接触においては、ポリエチレンの摩耗量をさらに減少させる効果が得られ、またこのジルコニア系複合セラミック焼結体同士の摺動接触においても、高強度、高靱性、高硬度を有すると共に微細な粒径により構成されているために、優れた耐摩耗性を示すことが期待されるものであり、より過酷な摺動条件下で長期間にわたり、滑らかな関節運動を達成できる人工関節を提供できるものである。

#### 【0047】

##### 【実施例】

以下、本発明を実施例によって詳述する。

#### 【0048】

##### 〈実施例1～15〉

第一の原料成分としては、10～12モル%の範囲の所定量のセリアを含有する正方晶ジルコニア粉末、又は10～12モル%の範囲の所定量のセリアと、0.02～1モル%の範囲の所定量のチタニアとを含有する、比表面積 $15\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ の正方晶ジルコニア粉末を用いた。各実施例におけるセリア及びチタニアの含有量は表1に示す通りである。

#### 【0049】

第二の原料成分としては、気相法により作製した、比表面積 $50\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ 、平均粒径33 nmの真球状の $\gamma$ -アルミナ粉末を用いた。

#### 【0050】

この第一の原料成分と第二の原料成分とを、第二の原料成分の含有量が30体積%となるように混合し、エタノール溶媒中で24時間湿式ボールミル粉碎した後、乾燥することにより、混合原料を得た。

#### 【0051】

この混合原料を、 $\phi 68\text{ mm}$ の金型を用いて、 $10\text{ MPa}$ の加圧力で一軸加圧成形し、更に $147\text{ MPa}$ の条件下でCIP（冷間静水圧加圧）により加圧成形して、円盤状の成形体を得た。

#### 【0052】

得られた成形体を、大気中、焼成温度 $1440^\circ\text{C}$ 、保持時間3時間の条件下で常圧焼成した。

#### 【0053】

このようにして得られる焼結体は、いずれも相対密度99%以上の緻密なものであり、焼結体中のジルコニアからなる第一相の結晶粒子は、X線回折により正方晶－単斜晶－立方晶の相同定を行った結果、単斜晶が10体積%以下となる、ほぼ正方晶が主相となるものであった。なお、立方晶は全く認められなかった。

#### 【0054】

また、焼結体の微細構造は、走査型電子顕微鏡（SEM）及び透過型電子顕微鏡（TEM）による観察によれば、微細な第二相の結晶粒子が、第一相の結晶粒子内に分散して存在すると共に、微細な第一相の結晶粒子が、第二相の結晶粒子内に分散して存在する、いわゆる「双方向ナノ複合化組織」を有していることが確認された。また表1の「平均粒径」の欄に示すように、第一相の結晶粒子の平均粒径は $0.2 \sim 0.6\ \mu\text{m}$ の範囲であり、第二相の結晶粒子の平均粒径は全て $0.3\ \mu\text{m}$ 以下であった。

#### 【0055】

また、各実施例の焼結体に切断・切削加工を施して、 $4 \times 3 \times 40\text{ mm}$ の寸法の試験片を作製し、この試験片について、室温で3点曲げ強度と、IF法による破壊靱性値の測定とを行った。その結果をそれぞれ表1の「3点曲げ強度」、「破壊靱性値」の欄に示す。

#### 【0056】

また、第二相の結晶粒子全量に対する、第一相内に存在する第二相の結晶粒子の割合（ $W_1$ ：数量%）と第一相の結晶粒子全量に対する、第二相内に存在する第一相の結晶粒子の割合（ $W_2$ ：数量%）とを導出し、その結果をそれぞれ表1の「粒内第二相粒子の割合 $W_1$ 」、「粒内第一相粒子の割合 $W_2$ 」の欄に示す。

これらの値は、焼結体を T E Mにより観察し、あるいは焼結体の研磨面を熱処理した試料を S E Mにより観察して、その視野に存在する第二相の結晶粒子全量の個数（ $S_1$ ）、第一相の結晶粒子全体の個数（ $S_2$ ）、第一相の結晶粒子内に存在する第二相の結晶粒子の個数（ $n_1$ ）、第二相の結晶粒子内に存在する第一相の結晶粒子の個数（ $n_2$ ）を数え、下記の式により算出した。

【 0 0 5 7 】

$$W_1 \text{ [数量\%]} = (n_1 / S_1) \times 100$$

$$W_2 \text{ [数量\%]} = (n_2 / S_2) \times 100$$

【 0 0 5 8 】

【表 1】

	原料成分			焼結体内平均粒径		評価			
	第二の原料成分含有量 (体積%)	第一の原料成分組成		第一相結晶粒子 ( $\mu\text{m}$ )	第二相結晶粒子 ( $\mu\text{m}$ )	3点曲げ強度(MPa)	破壊靱性値 ( $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ )	粒内第二相粒子の割合 $W_1(\%)$	粒内第一相粒子の割合 $W_2(\%)$
		セリア含量 (モル%)	チタニア含量 (モル%)						
実施例1	30	10	0.00	0.21	0.13	1000	18.8	4.2	2.1
実施例2	30	10	0.05	0.25	0.15	1280	18.4	5.2	2.6
実施例3	30	10	0.30	0.41	0.23	1200	18.2	5.5	2.8
実施例4	30	10	0.70	0.53	0.25	1180	18.0	5.7	2.9
実施例5	30	10	1.00	0.59	0.28	1150	17.9	6.1	3.1
実施例6	30	11	0.00	0.21	0.13	1110	15.5	4.3	2.2
実施例7	30	11	0.03	0.24	0.14	1380	15.2	5.2	2.6
実施例8	30	11	0.20	0.35	0.19	1350	15.0	5.3	2.7
実施例9	30	11	0.60	0.51	0.26	1250	14.8	5.5	2.8
実施例10	30	11	0.90	0.57	0.27	1230	14.7	6.0	3.0
実施例11	30	12	0.00	0.21	0.13	1280	11.5	4.2	2.1
実施例12	30	12	0.02	0.23	0.14	1520	11.2	5.1	2.6
実施例13	30	12	0.10	0.3	0.17	1490	11.1	5.4	2.7
実施例14	30	12	0.50	0.49	0.25	1310	11.0	5.6	2.8
実施例15	30	12	0.80	0.55	0.26	1290	10.9	5.9	3.0

【0059】

〈実施例 16～21, 比較例 1〉

第一の原料成分としては、11モル%のセリアと0.05モル%のチタニアとを安定化剤として含有する、比表面積  $15 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  の正方晶ジルコニア粉末を用いた。

【0060】

第二の原料成分としては、気相法により作製した、比表面積  $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 、平均粒径 33 nm の真球状の  $\gamma$ -アルミナ粉末と、平均粒径  $0.2 \mu\text{m}$  の  $\alpha$ -アルミナ粉末とを、表 2 に示す割合で配合したものを用いた。

【0061】

この第一の原料成分と第二の原料成分とを、第二の原料成分の含有量が 30 体積%となるように混合し、エタノール溶媒中で 24 時間湿式ボールミル粉碎した後、乾燥することにより、混合原料を得た。

【0062】

この混合原料を、大気中で  $1000^\circ\text{C}$  で 3 時間仮焼成し、その後、再びエタノール溶媒中で 24 時間湿式ボールミル粉碎した後、乾燥した。

【0063】

そして、上記処理後の混合原料を、実施例 1～15 の場合と同様にして成形・焼成し、焼結体を得た。

【0064】

このようにして得られる焼結体は、いずれも相対密度 99% 以上の緻密なものであり、焼結体中のジルコニアからなる第一相の結晶粒子は、X線回折により正方晶-単斜晶-立方晶の相同定を行った結果、単斜晶が 10 体積%以下となる、ほぼ正方晶が主相となるものであった。なお、立方晶は全く認められなかった。

【0065】

また、焼結体の微細構造は、走査型電子顕微鏡 (SEM) 及び透過型電子顕微鏡 (TEM) による観察によれば、微細な第二相の結晶粒子が、第一相の結晶粒子内に分散して存在すると共に、微細な第一相の結晶粒子が、第二相の結晶粒子内に分散して存在する、いわゆる「双方向ナノ複合化組織」を有していることが確認された。また表 2 の「平均粒径」の欄に示すように、第一相の結晶粒子の平

均粒径は  $0.2 \sim 0.3 \mu\text{m}$  の範囲であり、第二相の結晶粒子の平均粒径は全て  $0.2 \mu\text{m}$  以下であった。

【0066】

また、各実施例の焼結体について、実施例 1～15 と同様の 3 点曲げ強度と、I F 法による破壊靱性値の測定とを行った。その結果をそれぞれ表 2 の「3 点曲げ強度」、「破壊靱性値」の欄に示す。

【0067】

また、第二相の結晶粒子全量に対する、第一相内に存在する第二相の結晶粒子の割合 ( $W_1$  : 数量%) と第一相の結晶粒子全量に対する、第二相内に存在する第一相の結晶粒子の割合 ( $W_2$  : 数量%) とを、実施例 1～15 の場合と同様にして導出し、その結果をそれぞれ表 2 の「粒内第二相粒子の割合  $W_1$ 」、「粒内第一相粒子の割合  $W_2$ 」の欄に示す。

【0068】

尚、比較例 1 として、原料粉末として球形状の  $\gamma$ -アルミナ粉末を用いないで、 $\alpha$ -アルミナ粉末のみを用いたものを示した。焼結体の微細組織は、双方向ナノ複合化組織は観察されたものの、第一相内に分散する第二相の結晶粒子が 2.5 数量% であり、第二相内に分散する第一相の結晶粒子が 0.5 数量% となって、いずれも少なく、また 3 点曲げ強度の結果が、実施例 16～21 に対して、相対的に低い値となった。

【0069】

【表 2】

	原料成分			焼結体内平均粒径		評価			
	第二の原料成分含有量 (体積%)	第二の原料成分組成		第一相結晶粒子 ( $\mu\text{m}$ )	第二相結晶粒子 ( $\mu\text{m}$ )	3点曲げ強度(MPa)	破壊靱性値 ( $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ )	粒内第二相 粒子の割合 $W_1(\%)$	粒内第一相 粒子の割合 $W_2(\%)$
		$\gamma$ -アルミナ比率 (体積%)	$\alpha$ -アルミナ比率 (体積%)						
実施例16	30	100	0	0.25	0.15	1390	15.3	5.2	2.6
実施例17	30	90	10	0.25	0.16	1400	15.4	5.3	2.5
実施例18	30	80	20	0.26	0.16	1420	15.3	5.5	2.3
実施例19	30	70	30	0.27	0.17	1450	15.4	6.0	2.1
実施例20	30	60	40	0.27	0.17	1420	15.5	5.5	1.8
実施例21	30	50	50	0.28	0.18	1400	15.5	5.2	1.5
比較例1	30	0	100	0.28	0.20	1250	15.5	2.5	0.5



## 【0070】

## 〈実施例 22～27〉

第一の原料成分としては、11モル%のセリアと0.05モル%のチタニアとを安定化剤として含有する、比表面積  $15 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  の正方晶ジルコニア粉末を用いた。

## 【0071】

第二の原料成分としては、気相法により作製した、比表面積  $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 、平均粒径 33 nm の真球状の  $\gamma$ -アルミナ粉末と、平均粒径  $0.2 \mu\text{m}$  の  $\alpha$ -アルミナ粉末とを、表 3 に示す割合で配合したものを用いた。

## 【0072】

この第一の原料成分と第二の原料成分とを、第二の原料成分の含有量が 30 体積%となるように混合し、エタノール溶媒中で 24 時間湿式ボールミル粉砕した後、乾燥することにより、混合原料を得た。

## 【0073】

この混合原料を、仮焼成を施さずに、実施例 1～15 の場合と同様にして成形・焼成し、焼結体を得た。

## 【0074】

このようにして得られる焼結体は、いずれも相対密度 99% 以上の緻密なものであり、焼結体中のジルコニアからなる第一相の結晶粒子は、X線回折により正方晶-単斜晶-立方晶の相同定を行った結果、単斜晶が 10 体積%以下となる、ほぼ正方晶が主相となるものであった。なお、立方晶は全く認められなかった。

## 【0075】

また、焼結体の微細構造は、走査型電子顕微鏡 (SEM) 及び透過型電子顕微鏡 (TEM) による観察によれば、微細な第二相の結晶粒子が、第一相の結晶粒子内に分散して存在すると共に、微細な第一相の結晶粒子が、第二相の結晶粒子内に分散して存在する、いわゆる「双方向ナノ複合化組織」を有していることが確認された。また表 3 の「平均粒径」の欄に示すように、第一相の結晶粒子の平均粒径は  $0.2 \sim 0.3 \mu\text{m}$  の範囲であり、第二相の結晶粒子の平均粒径は全て  $0.2 \mu\text{m}$  以下であった。

## 【0076】

また、各実施例の焼結体について、実施例 1～15 と同様の 3 点曲げ強度と、I F 法による破壊靱性値の測定とを行った。その結果をそれぞれ表 3 の「3 点曲げ強度」、「破壊靱性値」の欄に示す。この結果によると、いずれの実施例においても、3 点曲げ強度は概ね 1200 MPa 以上の強度が得られ、高強度の焼結体が得られたものであった。また、混合原料の仮焼成を行った実施例 16～21 と比べると、3 点曲げ強度は実施例 16～21 の方が若干の強度の向上が認められ、その傾向は第二の原料成分中の  $\gamma$ -アルミナ粉末の含有量が 70 体積%を超える範囲で徐々に大きくなり、特にこの含有量が 90 体積%を超えるとその傾向が著しくなった。

## 【0077】

【表 3】

	原料成分				焼結体内平均粒径		評価			
	第二の原料成分含有量 (体積%)	第二の原料成分組成		$\alpha$ -アルミナ比率 (体積%)	第一相結晶粒子 ( $\mu\text{m}$ )	第二相結晶粒子 ( $\mu\text{m}$ )	3点曲げ強度(MPa)	破壊靱性値 ( $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ )	粒内第二相粒子の割合 $W_1(\%)$	粒内第一相粒子の割合 $W_2(\%)$
		$\gamma$ -アルミナ比率 (体積%)	$\alpha$ -アルミナ比率 (体積%)							
実施例22	30	100	0	0	0.24	0.14	1180	15.0	5.0	2.4
実施例23	30	90	10	10	0.25	0.15	1220	15.2	5.1	2.3
実施例24	30	80	20	20	0.26	0.16	1280	15.1	5.4	2.2
実施例25	30	70	30	30	0.27	0.16	1380	15.2	5.9	2.0
実施例26	30	60	40	40	0.27	0.17	1390	15.3	5.5	1.8
実施例27	30	50	50	50	0.28	0.17	1390	15.3	5.2	1.5

## 【0078】

〈実施例 28～33、比較例 2, 3〉

第一の原料成分としては、11モル%のセリアと、0.04モル%のチタニアとを安定化剤として含有する、比表面積  $15 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  の正方晶ジルコニア粉末を用いた。

## 【0079】

第二の原料成分としては、気相法により作製した、比表面積  $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 、平均粒径 33 nm の真球状の  $\gamma$ -アルミナ粉末と、平均粒径  $0.2 \mu\text{m}$  の  $\alpha$ -アルミナ粉末とを、体積比で 70 : 30 の割合で配合したものを用いた。

## 【0080】

この第一の原料成分と第二の原料成分とを、第二の原料成分の含有量が表 4 に示す割合となるように混合し、エタノール溶媒中で 24 時間湿式ボールミル粉碎した後、乾燥することにより、混合原料を得た。

## 【0081】

この混合原料を、大気中で  $1000^\circ\text{C}$  で 3 時間仮焼成し、その後、再びエタノール溶媒中で 24 時間湿式ボールミル粉碎した後、乾燥した。

## 【0082】

そして、上記処理後の混合原料を、実施例 1～15 の場合と同様にして成形・焼成し、焼結体を得た。

## 【0083】

このようにして得られる焼結体は、実施例 28～33 ではいずれも相対密度 99% 以上の緻密なものであり、焼結体中のジルコニアからなる第一相の結晶粒子は、X 線回折により正方晶－単斜晶－立方晶の相同定を行った結果、単斜晶が 10 体積% 以下となる、ほぼ正方晶が主相となるものであった。また、立方晶は全く認められなかった。なお、ジルコニアのみからなる比較例 2 と、アルミナ含量が多い比較例 3 の場合でも同様に、ジルコニアからなる相では単斜晶が 10 体積% 以下となる、ほぼ正方晶が主相となるものであり、また、立方晶は全く認められなかった。

## 【0084】

また、焼結体の微細構造は、走査型電子顕微鏡（SEM）及び透過型電子顕微鏡（TEM）による観察によれば、実施例 28～33 では、微細な第二相の結晶粒子が、第一相の結晶粒子内に分散して存在すると共に、微細な第一相の結晶粒子が、第二相の結晶粒子内に分散して存在する、いわゆる「双方向ナノ複合化組織」を有していることが確認された。

**【0085】**

一方、比較例 2 では、アルミナが含まれていないものであることから、当然に「双方向ナノ複合化組織」が形成されていなかったものであり、また比較例 3 では「双方向ナノ複合化組織」は観察されたものの、粒内第二相粒子の割合が 2.0 数量%、粒内第一相粒子の割合が 0.5 数量%といずれも少なかった。

**【0086】**

また表 4 の「平均粒径」の欄に示すような、各相の結晶粒子の平均粒径が導出された。

**【0087】**

また、各実施例及び比較例の焼結体について、実施例 1～15 と同様の 3 点曲げ強度と、I F 法による破壊靱性値の測定とを行った。その結果をそれぞれ表 4 の「3 点曲げ強度」、「破壊靱性値」の欄に示す。

**【0088】**

また、第二相の結晶粒子全量に対する、第一相内に存在する第二相の結晶粒子の割合（ $W_1$ ：数量%）と第一相の結晶粒子全量に対する、第二相内に存在する第一相の結晶粒子の割合（ $W_2$ ：数量%）とを、実施例 1～15 の場合と同様にして導出し、その結果をそれぞれ表 4 の「粒内第二相粒子の割合  $W_1$ 」、「粒内第一相粒子の割合  $W_2$ 」の欄に示す。

**【0089】**

【表 4】

	原料成分				焼結体内平均粒径		評価			
	第二の原料成分含有量 (体積%)	第二の原料成分組成		$\gamma$ -アルミナ比率 (体積%)	第一相結晶粒子 ( $\mu\text{m}$ )	第二相結晶粒子 ( $\mu\text{m}$ )	3点曲げ強度(MPa)	破壊靱性値 ( $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ )	粒内第二相粒子の割合 $W_1(\%)$	粒内第一相粒子の割合 $W_2(\%)$
		$\gamma$ -アルミナ比率 (体積%)	$\alpha$ -アルミナ比率 (体積%)							
比較例2	0	0	0	0	2.50	-	750	18.0	-	-
実施例28	10	70	30	30	1.80	0.10	1110	17.0	6.2	4.2
実施例29	20	70	30	30	0.50	0.15	1130	16.5	5.9	3.5
実施例30	30	70	30	30	0.27	0.17	1450	15.1	5.8	2.1
実施例31	40	70	30	30	0.24	0.18	1460	13.4	5.4	1.6
実施例32	50	70	30	30	0.22	0.19	1390	11.4	4.8	1.6
実施例33	60	70	30	30	0.21	0.19	1260	10.0	4.3	1.4
比較例3	70	70	30	30	0.20	0.20	850	7.5	2.0	0.5

## 【0090】

## 【発明の効果】

上記のように請求項1に係るジルコニア系複合セラミック焼結体は、ジルコニアを主成分とする平均粒径 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ の第一相と、平均粒径 $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ であるアルミナ粒子からなる第二相とが分散してなるジルコニア系複合セラミック焼結体であって、第一相のジルコニアが主として正方晶ジルコニアから構成されると共に第一相中にセリアが第一相全量に対して $10 \sim 12$ モル%含有し、アルミナの含有量がジルコニア系複合セラミック焼結体全量に対して $0.5 \sim 60$ 体積%であり、第二相の結晶粒子の全数量のうち4数量%以上のものが、第一相の結晶粒子内に分散して存在すると共に第一相の結晶粒子の全数量のうち1数量%以上のものが第二相の結晶粒子内に分散して存在するため、第一相がセリアによって安定化されると共に、第一相と第二相とがいわゆる「双方向ナノ複合化組織」を形成し、それぞれの結晶粒子径が粒内に存在するナノ粒子によって仮想的に微細化されることによる更なる高強度化と、組織の微細化に加え、ナノ粒子によって結晶粒内の転位がピンニングされることによる高硬度化を伴った耐摩耗性の向上とを達成することができ、強度と靱性とのバランスがとれた焼結体を得ることができるものである。

## 【0091】

また請求項2の発明は、請求項1において、第一相中に、チタニアが第一相全量に対して $0.02 \sim 1$ モル%の割合で含有しているため、第一相の結晶粒子の適度な粒成長を促し、第一相の結晶粒子内に第二相の結晶粒子が取り込まれやすくすると共に、安定化剤の作用として正方晶から単斜晶への応力誘起相転移を起こす臨界応力を増大させることが可能となり、更なる高強度化を図ることができるものである。

## 【0092】

また本発明の請求項3に係るジルコニア系複合セラミック焼結体の製造方法は、請求項1又は2に記載のジルコニア系複合セラミック焼結体を製造する方法であって、セリアが全量に対して $10 \sim 12$ モル%の割合で固溶されると共に主として正方晶のジルコニアからなる結晶粒子を焼成により生成する第一の原料成分

と、アルミナからなる結晶粒子を焼成により生成する第二の原料成分とを用い、この第一の原料成分と第二の原料成分とを、焼成後にアルミナからなる結晶粒子の含有量が焼結体全量に対して 0.5～60 体積%となるように混合して混合原料を調製し、この混合原料を成形した後、この成形体を酸素含有雰囲気下で焼成するため、得られる焼結体は正方晶のジルコニアからなる第一相がセリアによって安定化されると共に、この第一相と、アルミナからなる第二相とがいわゆる「双方向ナノ複合化組織」を形成し、それぞれの結晶粒子径が粒内に存在するナノ粒子によって仮想的に微細化されることによる更なる高強度化と、組織の微細化に加え、ナノ粒子によって結晶粒内の転位がピンニングされることによる高硬度化を伴った耐磨耗性の向上とを達成することができ、強度と靱性とのバランスがとれた焼結体を得ることができるものである。

#### 【0093】

また請求項 4 の発明は、請求項 3 において、第二の原料成分として、比表面積  $100\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  以下且つ平均粒径  $50\text{ nm}$  以下の球形状の  $\gamma$ -アルミナ粉末を用いるため、通常の比表面積  $100\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  以上のかさ高い針状の  $\gamma$ -アルミナを用いる場合と比較し、成形しやすい上、焼結後の平均粒径を  $0.1\text{ }\mu\text{m}\sim 0.5\text{ }\mu\text{m}$  内に制御することが容易となるものである。

#### 【0094】

また請求項 5 の発明は、請求項 3 において、第二の原料成分として、比表面積  $100\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  以下且つ平均粒径  $50\text{ nm}$  以下の球形状の  $\gamma$ -アルミナ粉末と、平均粒径  $0.3\text{ }\mu\text{m}$  以下の  $\alpha$ -アルミナ粉末との混合物を用いるため、比表面積  $100\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  以下且つ平均粒径  $50\text{ nm}$  以下の球形状の  $\gamma$ -アルミナ粉末を単独で用いる場合に比較して、第一の原料成分と第二の原料成分との混合原料を成形する際により緻密な成形体を得ることができ、焼成時には更に良好な「双方向ナノ複合構造」を有する焼結体を得ることができて、焼結体の強度を更に向上することができるものである。

#### 【0095】

また請求項 6 の発明は、請求項 3 乃至 5 のいずれかにおいて、第一の原料成分と第二の原料成分とを混合した混合原料を  $800^\circ\text{C}$  以上且つ焼成温度以下の条件



で仮焼成した後、粉碎したものを成形して得られる成形体を、酸素含有雰囲気下で焼成するため、第一の原料成分と第二の原料成分との混合原料を成形する際により緻密な成形体を得ることができると共に、これを焼成することにより、更に緻密な焼結体を得ることが可能となって、焼結体の強度を更に向上することができるものである。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高いレベルで強度と靱性とのバランスがとれ、特に更なる高強度化と耐摩耗性の向上とを達成することができるジルコニア系複合セラミック焼結体を提供する。

【解決手段】 ジルコニアを主成分とする平均粒径  $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$  の第一相と、平均粒径  $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$  であるアルミナ粒子からなる第二相とが分散してなるジルコニア系複合セラミック焼結体である。第一相のジルコニアが主として正方晶ジルコニアから構成されると共に第一相中にセリアが第一相全量に対して  $10 \sim 12$  モル%含有し、アルミナの含有量がジルコニア系複合セラミック焼結体全量に対して  $0.5 \sim 60$  体積%である。第二相の結晶粒子の全数量のうち  $4$  数量%以上のものが、第一相の結晶粒子内に分散して存在する。第一相の結晶粒子の全数量のうち  $1$  数量%以上のものが第二相の結晶粒子内に分散して存在する。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 2 1 1 6 1 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 8 3 2 ]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府門真市大字門真 1 0 4 8 番地

氏 名

松下電工株式会社

特願 2 0 0 2 - 2 1 1 6 1 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 5 0 0 5 8 8 7 5 4 ]

1. 変更年月日 2 0 0 2 年 8 月 1 3 日  
[変更理由] 識別番号の二重登録による抹消  
[統合先識別番号] 5 9 1 1 6 7 4 3 0  
住 所 大阪府大阪市中央区平野町 4 丁目 1 - 2  
氏 名 株式会社関西新技術研究所

特願 2 0 0 2 - 2 1 1 6 1 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 5 9 1 1 6 7 4 3 0 ]

1. 変更年月日 2 0 0 2 年 8 月 1 3 日  
[変更理由] 識別番号の二重登録による統合  
[統合元識別番号] 5 0 0 5 8 8 7 5 4  
住 所 大阪府大阪市中央区平野町 4 丁目 1 - 2  
氏 名 株式会社関西新技術研究所